

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 27 548 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 27 548.3  
㉑ Anmeldetag: 16. 6. 1999  
㉒ Offenlegungstag: 21. 12. 2000

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 08 G 18/65**  
C 08 K 5/5313  
C 09 K 21/14  
C 08 L 75/04  
// C08G 101:00

**DE 199 27 548 A 1**

⑦① Anmelder:  
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Eilbracht, Christian, Dipl.-Chem.Dr., 44627 Herne,  
DE; Sicken, Martin, Dipl.-Chem.Dr., 51149 Köln, DE

⑦③ Entgegenhaltungen:  
DE 43 42 972 A1  
DE 24 12 708 A1  
US 46 97 030  
Kunststoff-Handbuch "Polyurethane", 1993, S. 220;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑦④ Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweischäumen

⑦⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweischäumen mit geringer Kernfärbungstendenz, dadurch gekennzeichnet, daß als halogenfreie Flammenschutzmittel und als Kernverfärbungsinhibitoren Hydroxyalkylphosphate eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Hydroxyalkylphosphaten als halogenfreie Flammenschutzmittel zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweischäumen mit geringer Kernverfärbungstendenz.

Die Erfindung betrifft schließlich auch einen flammwidrigen Polyurethanweischäum mit niedriger Kernverfärbungstendenz, dadurch gekennzeichnet, daß er als halogenfreie Flammenschutzmittel und als Kernverfärbungsinhibitor Hydroxyalkylphosphate enthält.

**DE 199 27 548 A 1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweischäumen mit geringer Kernverfärbungstendenz sowie die Verwendung von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweischäumen mit geringer Kernverfärbungstendenz. Die Erfindung betrifft schließlich auch einen flammwidrigen Polyurethanweischäum mit geringer Kernverfärbungstendenz.

Polyurethanschaumstoffe werden in vielen Bereichen, wie Möbel, Matratzen, Transport, Bau und technische Dämmung als Kunststoffe eingesetzt. Zum Erreichen hoher Flammgeschützansforderungen, wie sie für Materialien u. a. für den Automobil-, Bahn- und Flugzeuginnenausstattungs-bereich sowie die Bausolierung gefordert sind, müssen Polyurethanschaumstoffe in der Regel mit Flammgeschützmitteln ausgerüstet werden. Hierzu sind eine Vielzahl unterschiedlicher Flammgeschützmittel bekannt und kommerziell erhältlich. Deren Verwendung stehen allerdings vielfach erhebliche anwendungstechnische Probleme bzw. toxikologische Bedenken entgegen.

So treten bei Verwendung fester Flammgeschützmittel wie z. B. Melamin, Ammoniumpolyphosphat und Ammoniumsulfat dosiertechnische Probleme auf, die vielfach Modifikationen der Verschäumenanlagen, d. h. aufwendige Umbauten und Anpassungen notwendig machen. Ein Großteil der eingesetzten flüssigen Flammgeschützmittel, wie beispielsweise Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorisopropyl)phosphat und Tetrakis(2-chlorethyl)ethylendiphosphat sind durch eine deutliche Migrationsneigung gekennzeichnet, die die Verwendbarkeit in offenzelligen Polyurethanweischäumssystemen für die Automobil-Innenausstattung aufgrund der Anforderungen an die kondensierbaren Emissionen (Fogging) weitgehend einschränken.

Unter Fogging versteht man die Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Kraftfahrzeug-Innenausstattung an Glasscheiben, insbesondere an der Windschutzscheibe. Diese Erscheinung kann nach DIN 75201 quantitativ beurteilt werden.

Weiterhin werden aus ökotoxikologischen Gesichtspunkten sowie aufgrund verbesserter Brandnebenerscheinungen bezüglich Rauchgasdichte und Rauchgastoxizität halogenfreie Flammgeschützmittelsysteme bevorzugt. Auch aus anwendungstechnischen Gründen können halogenfreie Flammgeschützmittel von besonderem Interesse sein. So beobachtet man z. B. bei der Verwendung von halogenierten Flammgeschützmitteln starke Korrosionserscheinungen an den zur Flammkaschierung von Polyurethanschäumen verwendeten Anlagenteilen. Dies kann auf die bei der Flammkaschierung halogenhaltiger Polyurethanschäume auftretenden Halogenwasserstoffsäure-Emissionen zurückgeführt werden.

Als Flammkaschierung bezeichnet man ein Verfahren zur Verbindung von Textilien und Schaumstoffen, bei der eine Seite einer Schaumstoffolie mit Hilfe einer Flamme angeschmolzen und in unmittelbarem Anschluß daran mit einer Textilbahn verpreßt wird.

Vor dem Hintergrund des Trends zur Berücksichtigung von gasförmigen Emissionen (Volatile Organic Compounds = VOC) ergeben sich zudem wachsende Anforderungen an die Migrationsstabilität von Flammgeschützmitteln, die auch eine Verwendung additiver höhermolekularer Flammgeschützmittel fraglich erscheinen lassen, so daß nach alternativen Lösungen gesucht werden muß.

Die bisher bekannten flüssigen halogenfreien Flammgeschützmittelsysteme wie z. B. Dimethylmethanphosphonat oder verschiedene Alkyl- und Arylphosphate genügen den oben genannten Anforderungen an die Migrationsstabilität nur unzureichend.

Lösungen im Sinne hoher Migrationsstabilität bieten hier aromatische Bisphosphate, wie sie in der JP 06306277 beschrieben sind, und hydroxylgruppenträgende oligomere Phosphorsäureester (DE-OS 43 42 972). Diese zeigen nur sehr geringe Fogging-Beiträge, allerdings weisen sie jedoch ein signifikantes Kernverfärbungsproblem bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen auf, welches nur zum Teil mit Hilfe von Antikernverfärbungsmitteln, z. B. solche auf Hydrochinonbasis (US-A 4,045,378) gemindert werden kann.

Unter Kernverfärbung versteht man die durch Thermooxidation entstehende Braunfärbung von Polyurethanschäumen während der industriellen Produktion. Bei Etherblockschäumen entsteht diese Braunfärbung im Blockinneren u. a. wenn es durch den Gasaustausch von Kohlendioxid durch die vordringende Luft zu Oxidationsreaktionen mit Restisocyanatgruppen oder Ethergruppierungen kommt. Die so entstehende Kernverfärbung (auch Scorching genannt) kann sich bei Verwendung gewisser Additive verstärken. Dabei kann sich die Temperatur im Blockinneren so stark erhöhen, daß es bei Etherweischäumen zu einer Selbstentzündung kommen kann.

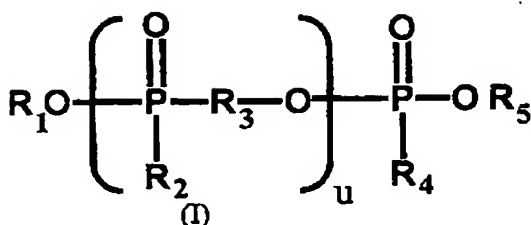
Bei einem geringen Grad der Kernverfärbung kommt es nur zu einer leichten Gelbfärbung des Schaumstoffes ohne signifikante Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften. Mit zunehmender Gelb-Braunfärbung beobachtet man hingegen eine beginnende Zersetzung des Polyurethanschaums unter Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Die bisherigen Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen weisen den Nachteil auf, daß beim Einsatz von flüssigen halogenfreien Flammgeschützmitteln häufig die zuvor beschriebene Kernverfärbung während des Herstellprozesses auftritt, so daß die Herstellung von Polyurethanschäumen niedriger Rohdichte aufgrund des erhöhten Brandrisikos ausgeschlossen ist, die Produktion weißer Schaumqualitäten nicht gelingt und hohe Flammgeschützmittelmengen nicht verarbeitbar sind.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von halogenfrei flammgeschützten Polyurethanschäumen mit hoher oxidativer thermischer Beständigkeit bei der Verschäumung zur Verfügung zu stellen. Das Verfahren soll dabei auf Ester- und Etherweischäumen als auch auf Hartschäumen anwendbar sein und die Produktion von Polyurethanschaumstoffen mit niedrigen Fogging-Werten ermöglichen. Gleichzeitig soll das Verfahren zu Polyurethanschäumen mit einer hohen Alterungsbeständigkeit des Flammgeschütz führen, d. h. daß nach entsprechender Lagerungsdauer, auch bei erhöhter Temperatur, der Polyurethanschaum immer noch einen wirksamen Flammgeschütz aufweist.

Die vorliegende Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweischäumen mit geringer Kernverfärbungstendenz, dadurch gekennzeichnet, daß als halogenfreie Flammgeschützmittel und als Kernverfärbungsinhibitoren Hydroxyalkylphosphonate eingesetzt werden.

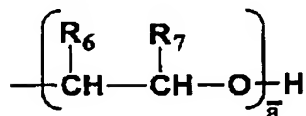
Bevorzugt entsprechen die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I,



in der

u eine Kettenlänge von 0 bis 10

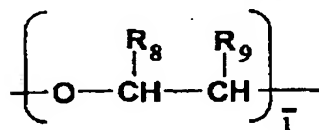
R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der allgemeinen Formel II



(II)

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen

R<sub>3</sub> einen Rest der allgemeinen Formel III



(III)

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

$\bar{i}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, bedeuten.

Besonders bevorzugt bedeuten

u eine Kettenlänge von 0 oder 1

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

$\bar{i}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen.

In den Formeln der vorgenannten, erfindungsgemäß eingesetzten Hydroxyalkylphosphonate geben Zahlen wie u (für Formel I) an, wie oft eine bestimmte Gruppe im Molekül enthalten ist. Dabei sind auch Mischungen verschiedener Hydroxyalkylphosphonate möglich, d. h. daß die Werte für u verschieden groß sein können und man schließlich einen Mittelwert u erhält.

Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten um Methanphosphonsäureoxethylat, Ethanphosphonsäureoxethylat, Methanphosphonsäurepropoxylat, Ethanphosphonsäurepropoxylat, Propanphosphonsäureoxethylat, Propanphosphonsäurepropoxylat, Diethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)methanphosphonat, und/oder Ethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)ethanphosphonat.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt, daß man organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit üblichen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in Gegenwart von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I umsetzt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um bei Verarbeitungstemperatur flüssige Verbindungen. Unter der Verarbeitungstemperatur wird hierbei die Temperatur verstanden, bei der die Polyurethanrohstoffe den Dosier- und Mischaggregaten der Verschümanlagen zugeführt werden. In der Regel werden hier in Abhängigkeit der Viskositäten der Komponenten und Auslegung der Dosieraggregate Temperaturen zwischen 20 und 80°C gewählt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen.

Bevorzugt zeigen die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I eine hohe Migrationsstabilität.

Bevorzugt werden die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I in einer Menge von 0,01 bis 50 Teilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I in einer Menge von 0,5 bis 10

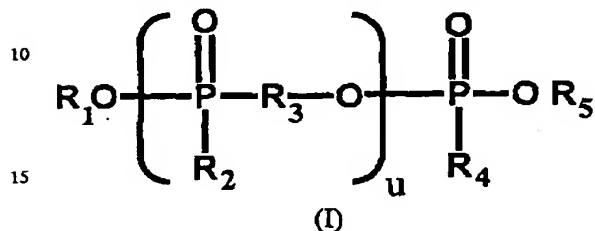
Teilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt.

Grundsätzlich ist es aber auch möglich, daß die vorgenannten Hydroxyalkylphosphonate die sonst zur Herstellung üblichen Polyole vollständig substituieren.

Bevorzugt werden weitere an sich bekannte Kernverfärbungsinhibitoren und/oder Flammenschutzmittel eingesetzt.

- 5 Diese vorgenannte Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch die Verwendung von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweichschäumen mit geringer Kernverfärbungstendenz.

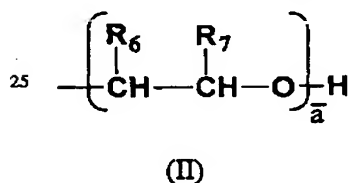
Bevorzugt entsprechen die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I,



in der

- 20 u eine Kettenlänge von 0 bis 10

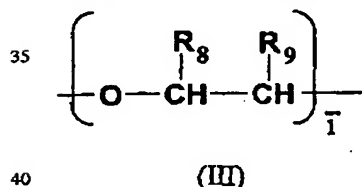
$R_1, R_5$  gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der allgemeinen Formel II



30

$R_2, R_4$  gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen

$R_3$  einen Rest der allgemeinen Formel III



40

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

- 45  $R_6, R_7, R_8, R_9$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, bedeuten.

Besonders bevorzugt bedeuten

u eine Kettenlänge von 0 oder 1

a eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

- 50  $R_2, R_4$  sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen

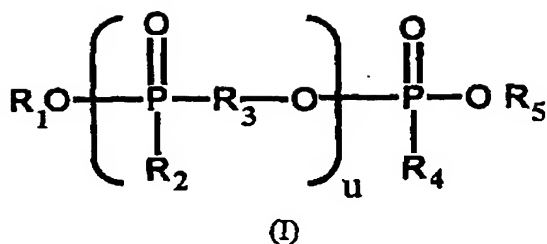
$R_6, R_7, R_8, R_9$  sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen.

- 55 Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten um Methanphosphonsäureoxethylat, Ethanphosphonsäureoxethylat, Methanphosphonsäurepropoxylat, Ethanphosphonsäurepropoxylat, Propanphosphonsäureoxethylat, Propanphosphonsäurepropoxylat, Diethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)methanphosphonat, und/oder Ethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)-ethanphosphonat

Die Erfindung betrifft schließlich auch einen flammwidrigen Polyurethanweichschaum mit niedriger Kernverfärbungstendenz, dadurch gekennzeichnet, daß er als Kernverfärbungsinhibitor und als Flammenschutzmittel Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I

60

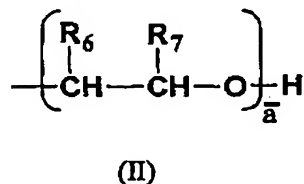
65



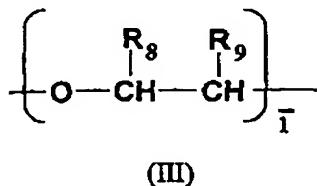
in der

u eine Kettenlänge von 0 bis 10

R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der allgemeinen Formel II



R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen  
R<sub>3</sub> einen Rest der allgemeinen Formel III



$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, bedeuten, enthält.

Die Herstellung von Schaumstoffen auf Isocyanatbasis ist an sich bekannt und z. B. in DE-OS 16 94 142, DE-OS 16 94 215 und DE-OS 17 20 768 sowie im Kunststoff-Handbuch Band VII, Polyurethane, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag München, 1966, sowie in der Neuauflage dieses Buches, herausgegeben von G. Oertel, Carl Hanser Verlag München, Wien 1983 bzw. 1993, beschrieben.

Es handelt sich dabei vorwiegend um Urethan- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Urettdion- und/oder Harnstoff und/oder Carbodiimidgruppen aufweisende Schaumstoffe. Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorzugsweise bei der Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-Schaumstoffen.

Für die Herstellung der Schaumstoffe auf Isocyanatbasis werden eingesetzt:

Als Ausgangskomponenten: Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate (z. B. W. Sieffen in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, S. 75-136), beispielsweise solche der Formel Q(NCO)<sub>n</sub>, in der n = 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3, und Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen, bedeuten, z. B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. von 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10.000 ("Polyolkomponente"). Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiogruppen oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 1000 bis 6000, vorzugsweise 200 bis 6000, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisende Polyether und Polyester sowie Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie etwa in der DE-OS 28 32 253 beschrieben werden. Die mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether und Polyester sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Gegebenenfalls sind weitere Ausgangskomponenten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiogruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlänger-

rungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispiele hierfür werden ebenfalls in der DE-OS 28 32 253 beschrieben.

- 5 Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel, z. B. n-Pentan, i-Pentan, Cyclopentan, halogenhaltige Alkane, wie Trichlormethan, Methylenchlorid oder Chlorfluoralkane, CO<sub>2</sub> und andere.

- Gegebenenfalls werden Hilfs- und Zusatzmittel mitverwendet wie Katalysatoren der an sich bekannten Art, oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, Reaktionsverzögerer, z. B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und weitere Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakterio-  
10 riostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe, wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß- oder Schlammkreide (DE-OS 27 32 292).

- Eine weitere Übersicht über die zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen verwendeten Roh-, Hilfs- und Zusatzstoffe sowie die Verfahrenstechnik zur Herstellung dieser ist im Kunststoff-Handbuch 7 "Polyurethane" von Dr. Günther  
15 Oertel, 3. neu bearb. Aufl. 1993 gegeben.

- Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakterio-  
20 statisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl Hanser Verlag, München, 1993, auf den Seiten 104 bis 123 beschrieben.

Durchführung des Verfahrens zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen:

- Die Reaktionskomponenten werden nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z. B. solcher, die in der US-PS 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VI, Carl Hanser Verlag, München, 1993, auf den  
25 Seiten 139 bis 192 beschrieben.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (GB-PS 11 62 517, DE-OS 21 53 086).

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

- 30 Polyisocyanuratschaumstoffe werden nach den hierfür bekannten Verfahren und Bedingungen hergestellt. Somit können die erfindungsgemäß flammgeschützten Polyurethan-Kunststoffe als Elastomere durch Gießen, als Hart- oder Weichschäume in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Herstellungsweise oder als geschäumte oder massive Formartikel hergestellt werden.

Bevorzugt sind Weichschaumstoffe, die durch ein Blockverschäumungsverfahren hergestellt werden.

- 35 Die nach der Erfindung erhältlichen Produkte finden z. B. folgende Anwendung: Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Armlehnen und Bauelemente sowie Sitz- und Armaturverkleidungen.

Für die nachfolgenden Beispiele wurden vier unterschiedliche Vertreter der vorgenannten Hydroxyalkylphosphonate nach bekannten Wegen der organische Synthese hergestellt (Houben-Weyl, Band XIII/1, Teil 1, S. 423-524) und den entsprechenden Ausprüfungen unterzogen. Diese Hydroxyalkylphosphonate werden nachstehend mit F1 bis F4 bezeichnet.

- 40 F1: Methanphosphonsäureoxethylat

Phosphorgehalt: 12,5% (m/m)

Säurezahl: < 1 mg KOH/g

Hydroxylzahl: 440 mg KOH/g

F2: Methanphosphonsäureoxpropylat

- 45 Phosphorgehalt: 11,5% (m/m)

Säurezahl: < 1 mg KOH/g

Hydroxylzahl: 400 mg KOH/g

F3: Diethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxymethanphosphonat)

- 50 Phosphorgehalt: 12,7% (m/m)

Säurezahl: < 1 mg KOH/g

Hydroxylzahl: 350 mg KOH/g

F4: Ethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxyethanphosphonat)

- 55 Phosphorgehalt: 17,5% (m/m)

Säurezahl: < 1 mg KOH/g

Hydroxylzahl: 380 mg KOH/g

Weiterhin wurden für eine vergleichende Ausprüfung die mit VF1 bis VF5 bezeichneten kommerziell erhältlichen, flüssigen und halogenfreien phosphorhaltigen Flammenschutzmittel verwendet:

VF1: Dimethyl-methanphosphonat (®Reoflam DMMP, Hersteller: FMC GmbH),

VF2: Diethyl-ethanphosphonat (®Levagard VP AC 4048 DEEP, Hersteller: Bayer AG),

- 60 VF3: N,N-Bis-(2-Hydroxyethyl)aminomethanphosphonsäure-diethylester (®Levagard 4090 N, Hersteller: Bayer AG);

VF4: Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) (®Fyrolflex RDP, Hersteller: Akzo Nobel)

VF5: hydroxyalkylestergruppentragender Phosphorsäurepolyester (®Exolit OP 550, Hersteller: Clariant GmbH)

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert:

- Die oben beschriebenen Flammenschutzmittel F1 bis F4 wurden in Polyurethanweichschäumen mit einem NCO-Index von 105 folgender Formulierung eingearbeitet. Der NCO-Index ist eine Kennzahl, die das prozentuale Verhältnis der eingesetzten Isocyanatmenge zur stöchiometrischen, d. h. berechneten Isocyanatmenge bei der Umsetzung je einer isocyanataktiven Gruppe mit einer Isocyanatgruppe beschreibt.

Für die Versuche wurden die folgenden Bestandteile eingesetzt:

# DE 199 27 548 A 1

Polyetherpolyol ®Caradol SC 46-02, Shell Chemie, trifunktionelles Polyether-Polyol mit einer Hydroxylzahl von 48 mg KOH/g

Katalysatoren ®Niax A-1, OSI Specialities Inc., Mischung von 70% Bis-(2-Dimethylaminomethyl)ether und 30% Dipropylenglykol ®Dabco 33-LV, Air Products, eine Mischung von 67% Dipropylenglykol und 33% Diazabicyclo(2,2,2)octan

Zinn(II)ethylhexanoat ®Desmorapid SO, Rhein Chemie Rheinau GmbH,

Stabilisator ®Tegastab B3460, Th. Goldschmidt AG, polyethermodifiziertes Polysiloxan

Toluylen-diisocyanat ®Desmodur T80, Bayer AG, eine Mischung aus 80% 2,4-Toluylendiisocyanat und 20% 2,6-Toluylen-diisocyanat

Tabelle 1

Polyurethanweichschaumformulierung auf Basis der Flammschutzmittel F1 bis F4

Beispiel	1	2	3	4
Polyetherpolyol (@Caradol SC 46-02)	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile
Flammschutzmittel F1	4 Teile			
Flammschutzmittel F2		4 Teile		
Flammschutzmittel F3			4 Teile	
Flammschutzmittel F4				4 Teile
Wasser	4 Teile	4 Teile	4 Teile	4 Teile
Bis(2-Dimethylaminoethyl)ether/Glykol-Mischung (@Niax A1)	0,1 Teile	0,1 Teile	0,1 Teile	0,1 Teile
Diazabicyclo(2,2,2)octane/Dipropylenglycol (@Dabco 33-LV)	0,2 Teile	0,2 Teile	0,2 Teile	0,2 Teile
Siliconstabilisator (@ Tegostab B 3640)	1,0 Teile	1,0 Teile	1,0 Teile	1,0 Teile
Zinn-II-ethylhexanoat (@Desmorapid SO)	0,13 - 0,20 Teile	0,13 - 0,20 Teile	0,13 - 0,20 Teile	0,13 - 0,18 Teile
Toluylen-diisocyanat (@Desmodur T80)	Index 105	Index 105	Index 105	Index 105

Zur Herstellung der Polyurethanweichschäume der Beispiele 1 bis 4 wurden alle Komponenten – mit Ausnahme des Toluylendiisocyanates – intensiv vermischt und dieses zuletzt eingearbeitet.

## Beispiele 5 bis 9 (Vergleichsbeispiele)

Analog zur Rezeptur und Herstellvorschrift aus Beispiel 1 wurden die flüssigen phosphorhaltigen Flammschutzmittel Dimethyl-methanphosphonat (VF1), Diethyl-ethanphosphonat (VF2), N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)aminomethanphosphonsäurediethylester (VF3), Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) (VF4) sowie ein hydroxyalkylestergruppen-tragender Phosphorsäurepolyester (VF5) verschäumt.

Tabelle 2

Polyurethanweichschaumformulierung auf Basis der Flammenschutzmittel VF1 bis VF5

5	Beispiel	5	6	7	8	9
	Polyetherpolyol (@Caradol SC 46-02, Shell)	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile
10	Flammenschutzmittel VF1	4 Teile				
	Flammenschutzmittel VF2		4 Teile			
	Flammenschutzmittel VF3			4 Teile		
	Flammenschutzmittel VF4				4 Teile	
15	Flammenschutzmittel VF5					4 Teile
	Wasser	4 Teile	4 Teile	4 Teile	4 Teile	4 Teile
	Bis(2-Dimethylaminoethyl)ether/ Glykol- Mischung (@Niax A1)	0,1 Teile	0,1 Teile	0,1 Teile	0,1 Teile	0,1 Teile
20	Diazabicyclo(2,2,2)octane/ Dipropylenglycol (@Dabco 33-LV)	0,2 Teile	0,2 Teile	0,2 Teile	0,2 Teile	0,2 Teile
	Siliconstabilisator (@ Tegostab B 3640)	1,0 Teile	1,0 Teile	1,0 Teile	1,0 Teile	1,0 Teile
25	Zinn-II-ethylhexanoat (@Desmorapid SO)	0,13 - 0,20 Teile	0,13 - 0,20 Teile	0,13 - 0,20 Teile	0,13 - 0,20 Teile	0,13 - 0,20 Teile
	Toluylen-diisocyanat (@Desmodur T80)	Index 105	Index 105	Index 105	Index 105	Index 105

30

## Prüfung der Flammfestigkeit

Zur Ermittlung der Flammfestigkeit der Polyurethanweichschäume aus Beispiel 1 und Beispiel 2 wurde der FMVSS 302-Test (Federal Motor Vehicle Safety Standard) vor sowie nach einer Wärmealterung (7 Tage bei 140°C in Anlehnung an DIN 53357) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

35

Tabelle 3

Brandverhalten nach FMVSS 302

40	Bei- spiel	Flammschutzmit- tel	Teile auf 100 Teile Polyetherpolyol	FMVSS 302 Klassifizierung	FMVSS 302 Klassifizierung nach Alterung
45	1	F1	4	SE	SE
	2	F2	4	SE	SE/NBR
	3	F3	4	SE	SE
	4	F4	4	SE	SE
50	5	VF1	4	SE/B	B
	6	VF2	4	SE/NBR	B
	7	VF3	4	SE/B	SE
55	8	VF4	4	B	B
	9	VF5	4	SE	SE

60 Terminologie zur Beurteilung des Brandverhaltens:

SE	Selbsterlöschend
SE/NBR	Selbsterlöschend/keine Brennrate
65 SE/B	Selbsterlöschend/mit Brennrate
B	Brennrate

Es zeigt sich deutlich die hohe Effektivität der erfindungsgemäß verwendeten Flammschutzmittel (F1 bis F4). Diese Flammschutzmittel ermöglichen ebenso wie der hydroxylgruppenhaltige Phosphorsäureester VF5 bereits mit 4 Teilen pro 100 Teile Polyetherpolyol eine Einstufung in die Klasse SE. Die hohe Wirksamkeit der Hydroxyalkylphosphonate ist überraschend, da die aufgeführten kommerziell erhältlichen halogenfreien Flammschutzmittel auf Phosphonatbasis (VF1, VF2, VF3) eine deutlich geringere Effektivität aufweisen. Auch das halogenfreie flüssige Flammschutzmittel auf Phosphorsäureesterbasis (VF4) führt bei gleicher Einsatzmenge nur zu einer Einstufung in eine niedrigere Brandschutz-

klasse. Die hohe Migrationsstabilität der verwendeten Hydroxyalkylphosphonate (F1 bis F4) ist ebenfalls aus der Tabelle 3 entnehmbar. Die Schaumproben zeigen ein nahezu unverändertes Brandverhalten nach Wärmealterung. Im Gegensatz hierzu verschlechtert sich das Brandverhalten der Polyurethanweichschäume, die mit niedermolekularen additiven Flammschutzmitteln ausgerüstet sind (VF1, VF2) deutlich.

#### Prüfung des Fogging-Verhaltens

Die Untersuchung des Fogging-Verhaltens der beanspruchten Flammschutzmittel erfolgte an offenzelligen Polyetherweichschäumen, die analog zu den für die Beispiele 1 bis 9 geltenden Rezepturen mit erhöhter Flammschutzmittelmenge (jeweils 8 Teile) hergestellt wurden. Die Bestimmung der Fogging-Werte erfolgte gemäß DIN 75201 nach dem Verfahren G. Hierbei wurde ein von der Fa. Haake, Karlsruhe, hergestelltes Prüfgerät eingesetzt, bei dem die bei 20°C kondensierbaren Bestandteile der bei 100°C flüchtigen Substanzen des Prüfkörpers gravimetrisch bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Fogging-Verhalten gemäß DIN 75201 Verfahren G

Beispiel	Flammschutzmittel	Teile pro 100 Teile Polyetherpolyol	Fogging- Wert DIN 75201
1A	F1	8	0,5 mg
2A	F2	8	0,5 mg
3A	F3	8	0,4 mg
4A	F4	8	0,6 mg
5A	VF1	8	1,5 mg
6A	VF2	8	3,8 mg
7A	VF3	8	0,5 mg
8A	VF4	8	1,0 mg
9A	VF5	8	0,5 mg

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, zeichnen sich die verwendeten hydroxylgruppentragenden Phosphonsäureester (F1 bis F4) ebenso wie die gleichfalls gegenüber Isocyanaten reaktiven Flammschutzmittel ®Exolit OP 550 (VF5) und ®Levagard 4090 (VF3) durch extrem niedrige Fogging-Werte aus.

#### Prüfung der thermooxidativen Beständigkeit (Kernverfärbung)

Die thermooxidative Beständigkeit der beanspruchten hydroxylgruppentragenden Phosphonsäureester wurde in Anlehnung an ein in der US PS 4 131 660 beschriebenes Verfahren überprüft. Zunächst wurden dabei die zu untersuchenden Flammschutzmittel entsprechend der Polyetherweichschaumrezeptur der Beispiele 1 bis 9 verschäumt und anschließend für 4 Minuten einer Mikrowellenstrahlung mit einer Leistung von 400 W ausgesetzt. Zur Auswertung der Kernverfärbung wurden 2 cm dicke Scheiben aus den Schaumblöcken herausgeschnitten und die beobachtete Gelbfärbung der Schaumproben visuell beurteilt. Abhängig von der Parbtiefe und Ausdehnung des verfärbten Bereiches wurde den Proben ein Kernverfärbungsindex zwischen 0 (keine erkennbare Gelbfärbung) und 6 (großflächige Braunfärbung) zugeordnet.

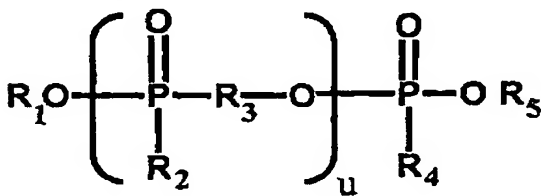
Beispiel	Flammschutzmittel	Teile	KV-Index
1B	F1	8	1
2B	F2	8	1
3B	F3	8	1
4B	F4	8	1
5B	VF1	8	0
6B	VF2	8	0
7B	VF3	8	3
8B	VF4	8	1
9B	VF5	8	6

Die mit den erfindungsgemäß flammhemmenden Additiven ausgerüsteten Polyurethanschäume (1B bis 4B) sind überraschenderweise durch eine hohe thermooxidative Stabilität gekennzeichnet (KV-Index 1), die im Bereich der Alkylphosphonsäureester (VF1, VF2) liegen. Diese geringe Kernverfärbungstendenz ist insofern erstaunlich, da vergleichbare reaktive Flammschutzmittel wie die hydroxyalkylgruppenträgende Phosphor- (VF5) bzw. Phosphonsäureester (VF3) drastische Kernverfärbungsprobleme induzieren und somit eine geringere thermooxidative Stabilität als die beanspruchten Hydroxyalkylphosphonate aufweisen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Hydroxyalkylphosphonate stellen hervorragend geeignete halogenfreie flüssige Flammschutzmittel für Polyurethanschäume dar, die sich gleichzeitig durch eine überraschend hohe Effektivität in Polyurethanweichschäumen, eine für reaktive phosphorhaltige Flammschutzmittel erstaunlich niedrige Kernverfärbungstendenz sowie eine hohe Migrationsstabilität auszeichnen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweichschäumen mit geringer Kernverfärbungstendenz, **dadurch gekennzeichnet**, daß als halogenfreie Flammschutzmittel und als Kernverfärbungsinhibitoren Hydroxyalkylphosphonate eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I entsprechen,

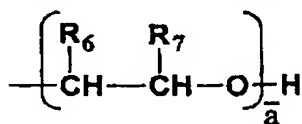


(I)

in der

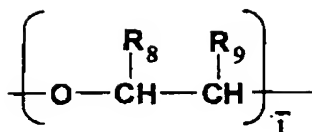
u eine Kettenlänge von 0 bis 10

R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der allgemeinen Formel II



(II)

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen  
R<sub>3</sub> einen Rest der allgemeinen Formel III



(III)

$\bar{\text{a}}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

$\bar{\text{i}}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4 bedeuten und

$\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

$\text{u}$  eine Kettenlänge von 0 oder 1

$\bar{\text{a}}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

$\bar{\text{i}}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2 bedeuten und

$\text{R}_2, \text{R}_4$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen stehen  
 $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen stehen.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten um Methanphosphonsäureoxethylat, Ethanphosphonsäureoxethylat, Methanphosphonsäurepropoxylat, Ethanphosphonsäurepropoxylat, Propanphosphonsäureoxethylat, Propanphosphonsäurepropoxylat, Diethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)methanphosphonat, und/oder Ethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)ethanphosphonat handelt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit üblichen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in Gegenwart von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I umsetzt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um bei Verarbeitungstemperatur flüssige Verbindungen handelt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen handelt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I eine hohe Migrationsstabilität zeigen.

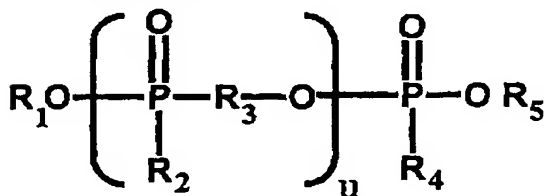
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I in einer Menge von 0,01 bis 50 Teilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I in einer Menge von 0,5 bis 10 Teilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß weitere an sich bekannte Kernverfärbungsinhibitoren und/oder Flammschutzmittel eingesetzt werden.

12. Verwendung von Hydroxyalkylphosphonaten als halogenfreie Flammschutzmittel zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweichschäumen mit geringer Kernverfärbungstendenz.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I entsprechen

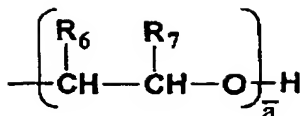


(I)

in der

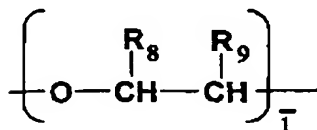
$\text{u}$  eine Kettenlänge von 0 bis 10

$\text{R}_1, \text{R}_5$  gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der allgemeinen Formel II



(II)

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen  
R<sub>3</sub> einen Rest der allgemeinen Formel III



(III)

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, bedeuten.

14. Verwendung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß

u eine Kettenlänge von 0 oder 1

a eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

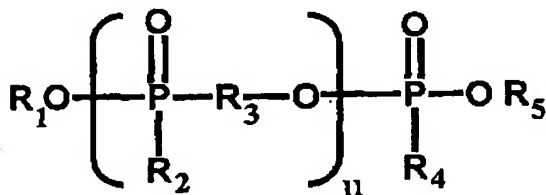
$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2 bedeuten

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen stehen

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen stehen.

15. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14 dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten um Methanphosphonsäureoxethylat, Ethanphosphonsäureoxethylat, Methanphosphonsäurepropoxylat, Ethanphosphonsäurepropoxylat, Propanphosphonsäureoxethylat, Propanphosphonsäurepropoxylat, Diethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)methanphosphonat, und/oder Ethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)ethanphosphonat handelt.

16. Flammwidriger Polyurethanweisschäum mit niedriger Kernverfärbungstendenz, dadurch gekennzeichnet, daß er als Kernverfärbungsinhibitor und als Flammenschutzmittel halogenfreie Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I

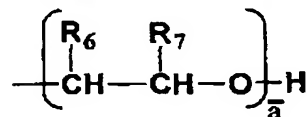


(I)

in der

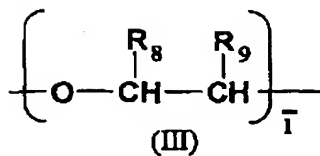
u eine Kettenlänge von 0 bis 10

R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der allgemeinen Formel II



(II)

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen  
R<sub>3</sub> einen Rest der allgemeinen Formel III



5

$\bar{\text{a}}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

$\bar{\text{i}}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 4

$\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9$  gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, bedeuten, enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65